

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРИДА ВАНАДИЯ

В.И. Шишков, В.М. Жихарев

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF VANADIUM NITRIDE

V.I. Shishkov, V.M. Zhikharev

Термогравиметрическим методом в интервале давлений 0,5...1000 гПа при температурах 1573...1923 К изучено равновесие с азотом моонитрида ванадия в его области гомогенности и в гетерогенной системе $VN_x-V_2N_y$. С помощью термодинамической модели, основанной на методе параметров взаимодействия К. Вагнера, получено уравнение зависимости упругости диссоциации нитрида VN_x от его состава и температуры. Рассчитаны стандартные энергии Гиббса образования стехиометрического нитрида при 1500...2000 К и дано уравнение расчета энергии образования нестехиометрического нитрида заданного состава при указанных температурах.

Ключевые слова: моонитрид ванадия, равновесное давление азота, термогравиметрия, параметры взаимодействия, термодинамические расчёты.

Nitrogen–vanadium mononitride equilibrium in homogeneity region of the latter and in the $VN_x-V_2N_y$ heterogeneous system has been studied by thermogravimetric method at nitrogen pressures 0.5...1000 hPa and temperatures 1573...1923 K. Dependence of equilibrium nitrogen pressure on composition and temperature was obtained using a thermodynamic model based on C. Wagner's method of interaction parameters. Standard Gibbs formation energies of stoichiometric nitride at 1500...2000 K were calculated and an equation for formation energy of a nonstoichiometric nitride of given composition is presented.

Keywords: vanadium mononitride, equilibrium nitrogen pressure, thermogravimetric technique, interaction parameters, thermodynamic calculations.

Фазовые равновесия большинства систем переходный металл – азот до сих пор остаются невыясненными, а отрывочные сведения о термодинамических свойствах нестехиометрических нитридов – противоречивыми. Немногочисленные сведения об упругости диссоциации моонитрида ванадия обесценены отсутствием указаний о составе диссоциирующего нитрида.

Задача настоящей работы – установить зависимость состава моонитрида ванадия от давления и температуры с целью получения термодинамических характеристик фазы.

Опыты проводили на специально изготовленной установке (рис. 1), основными частями которой являются печь 14, микровесы 16, манометры 12 и 13 и система очистки и контроля очищения азота от примесей [1].

Состав нитридной фазы определяли методом непрерывного взвешивания на коромысловых весах с крутильной нитью из вольфрама диаметром 40 мкм, оборудованных системой электромагнитного уравновешивания. Максимальная нагрузка весов составляет 1 г, абсолютная чувствительность 10^{-6} г. При определении состава нитрида весовым методом был учтен эффект псевдоизменения массы образца. Учет ошибок в измерении температуры и давления дает предельную абсолютную погрешность в определении состава нитрида $\Delta x = 0,005$.

Исходными материалами были порошкооб-

разный металлический ванадий марки ВЭЛ-1 и технический азот, подвергнутый перед использованием тщательной очистке от следов кислорода.

После того как вольфрамовый тигелек диаметром 6 мм, высотой 8 мм и весом 230 мг с навеской ванадия (520 мг) был подвешен на одно плечо коромысла на длинной молибденовой нити диаметром 12 мкм, заканчивающейся вольфрамовой цепочкой, установку вакуумировали до давления 10^{-3} мм рт. ст., потом 4–5 раз промывали чистым азотом и затем печь наполняли азотом при непрерывном контроле за его чистотой. После подачи первых порций газа печь включали в сеть, и одновременно с набором газа до атмосферного давления происходило образование нитрида при взаимодействии ванадия с азотом сначала при 1000...1100 °С, затем при температуре опыта. О ходе взаимодействия в системе судили по изменению массы и давления. Прекращение этих изменений при постоянной температуре указывало на наступление равновесия. После некоторой выдержки образца в равновесном состоянии давление и температура изменялись и опыты проводились при других условиях.

Истинность установления равновесных состояний проверяли путем достижения равновесия как со стороны диссоциации нитрида, так и со стороны его азотирования, то есть при откачке и напуске азота, либо в условиях повышения или

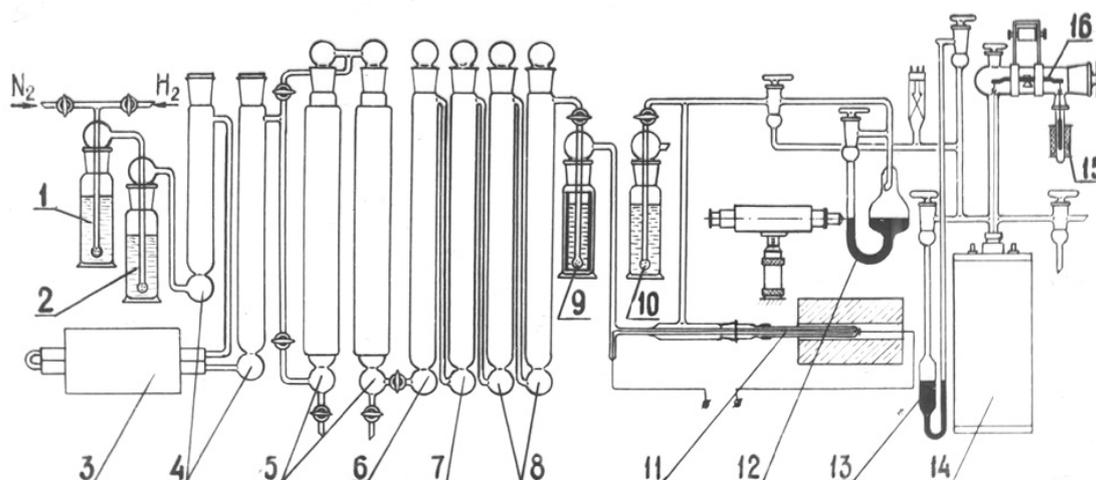


Рис. 1. Схема установки для исследования термодинамических свойств нитридов: 1 – серная кислота; 2 – щелочь; 3 – медь (650 °С); 4, 6 – хлорид кальция; 5 – активная медь (200 °С); 7 – силикагель; 8 – ангидрон; 9 – амальгама алюминия; 10 – затворная склянка; 11 – гальваническая ячейка; 12, 13 – манометры; 14 – печь; 15 – соленоид; 16 – микровесы

понижения температуры. Граничные равновесные давления находились методом сужения, то есть по знаку изменения массы образца при изменении давления вблизи его граничного значения. Образование в образце наряду с монокнитридом новой фазы – субнитрида ванадия обнаруживается по непрерывной убыли массы образца при поддержании давления в системе ниже равновесного для гетерогенной смеси.

Опыты проведены в интервалах температур 1300...1650 °С и давлений от 0,5 до 760 мм рт. ст. Для оценки воспроизводимости результатов в каждом опыте использовали 2–3 образца. Результаты исследования графически представлены на рис. 2.

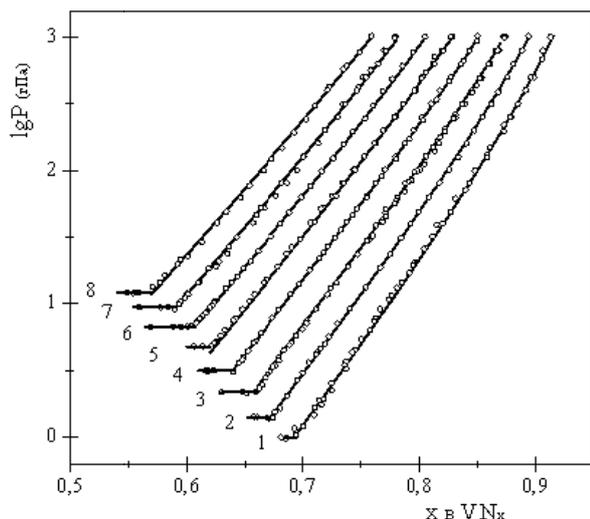


Рис. 2. Зависимость равновесного давления азота (гПа) от состава нитрида VN_x при температурах (°С): 1300 (1), 1350 (2), 1400 (3), 1450 (4), 1500 (5), 1550 (6), 1600 (7) и 1650 (8)

Наклонные участки изотермических зависимостей соответствуют области гомогенности мо-

нокнитрида, горизонтальные – области гетерогенного равновесия моно- и низшего нитрида ванадия, что подтверждается также данными рентгеноструктурного анализа охлажденных образцов. Результаты эксперимента показывают, что упругость диссоциации нитрида ванадия в зависимости от его состава в исследованной части области гомогенности изменяется на 2–3 порядка. Это свидетельствует о значительном изменении термодинамической устойчивости нитрида при различных внешних условиях. Замечено, что состав нитрида в области гомогенности существенно изменяется даже при весьма быстром охлаждении его с высоких температур. При понижении температуры образца на 450...500 °С за первую минуту состав нитрида меняется на $\Delta x = 0,05 \dots 0,10$. Погрешность расчета состава нитридной фазы составляет 0,02 %. Суммарная погрешность, учитывающая и ошибки в измерении давления и температуры, равна 0,57 %.

Для термодинамической характеристики нестехиометрический нитрид ванадия можно представить как твердый раствор ванадия и нитрида стехиометрического состава, а взаимодействие его с газообразным азотом описать уравнением



Условие равновесия реакции (1)

$$\mu_{(V)} + \frac{1}{2} \mu_{N_2} = \mu_{(VN)}. \quad (2)$$

Химические потенциалы реагентов

$$\mu_{(V)} = G_V^\circ + RT \ln x_{(V)} + RT \ln \gamma_{(V)}^{(R)}; \quad (3)$$

$$\mu_{N_2} = G_{N_2}^\circ + RT \ln P_{N_2}; \quad (4)$$

$$\mu_{(VN)} = G_{VN}^\circ + RT \ln x_{(VN)} + RT \ln \gamma_{(VN)}^{(R)}. \quad (5)$$

Здесь G_V° и G_{VN}° – молярные энергии Гиббса чистых ванадия и стехиометрического нитрида; $G_{N_2}^\circ$ –

молярная энергия Гиббса азота при давлении 1 атм (1013 гПа); $x_{(V)}$ и $x_{(VN)}$ – мольные доли ванадия и стехиометрического нитрида в нитриде переменного состава VN_x ; $\gamma_{(V)}^{(R)}$ и $\gamma_{(VN)}^{(R)}$ – коэффициенты активности компонентов относительно стандартного состояния «чистый компонент» (стандартное состояние по Раулю).

После подстановки выражений (3)–(5) в условие равновесия (2) получим

$$\frac{1}{2}RT \ln P_{N_2} = G_{VN}^\circ - G_V^\circ - \frac{1}{2}G_{N_2}^\circ + RT \ln \frac{x_{(VN)}}{x_{(V)}} + RT \left(\ln \gamma_{(VN)}^{(R)} - \ln \gamma_{(V)}^{(R)} \right). \quad (6)$$

Разность $G_{VN}^\circ - G_V^\circ - \frac{1}{2}G_{N_2}^\circ$ – это стандартное изменение энергии Гиббса при образовании 1 моль стехиометрического нитрида из ванадия и азота ($P_{N_2} = 1$ атм).

Логарифмы коэффициентов активности компонентов разлагаем по методу Вагнера [2] и Люписа [3] в ряды Тейлора

$$\ln \gamma_1 = \sum_{i=0}^n I_i^{(1)} x_2^i \quad \text{и} \quad \ln \gamma_2 = \sum_{i=0}^n I_i^{(2)} x_1^i. \quad (7)$$

В этих разложениях в качестве переменной выбрана мольная доля другого компонента, а величины

$$I_i^{(1)} = \left(\frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln \gamma_1}{\partial x_2^i} \right)_{x_2 \rightarrow 0}$$

и

$$I_i^{(2)} = \left(\frac{1}{i!} \cdot \frac{\partial^i \ln \gamma_2}{\partial x_1^i} \right)_{x_1 \rightarrow 0} \quad (8)$$

называют параметрами взаимодействия i -го порядка. Если в разложениях (7) ограничиться порядком $n = 3$, то выражения для коэффициентов активности запишутся в виде:

$$\ln \gamma_1 = I_2^{(1)} x_2^2 - \frac{2}{3} (I_2^{(1)} - I_2^{(2)}) x_2^3; \quad (9)$$

$$\ln \gamma_2 = I_2^{(2)} x_1^2 - \frac{2}{3} (I_2^{(2)} - I_2^{(1)}) x_1^3. \quad (10)$$

Если записать химическую формулу нестехиометрического нитрида VN_x , то нетрудно показать, что

$$x_{(V)} = x_1 = 1 - x \quad \text{и} \quad x_{(VN)} = x_2 = x, \quad (11)$$

а уравнение (6) тогда примет окончательный вид:

$$\ln P_{N_2} + 2 \ln \frac{1-x}{x} = \frac{2\Delta_f G_{VN}^\circ}{RT} + 2I_2^{(1)} \left(\frac{2}{3} - 2x + x^2 \right) + 2I_2^{(2)} \left(\frac{1}{3} - x^2 \right). \quad (12)$$

Результаты расчета по опытным данным В.М. Жихарева и В.И. Шишкова [1]:

$$\Delta_f G_{VN}^\circ = -243100 + 100,82T, \quad \text{Дж/моль}; \quad (13)$$

$$I_2^{(1)} = -\frac{24963}{T} + 8,955; \quad (14)$$

$$I_2^{(2)} = -\frac{2314}{T} - 2,175. \quad (15)$$

На рис. 3 представлены результаты расчета $\Delta_f G_{VN}^\circ$ по данным различных авторов. Как видно из него, наши данные хорошо согласуются со справочными данными Бужека [4] и Туркдогана [5].

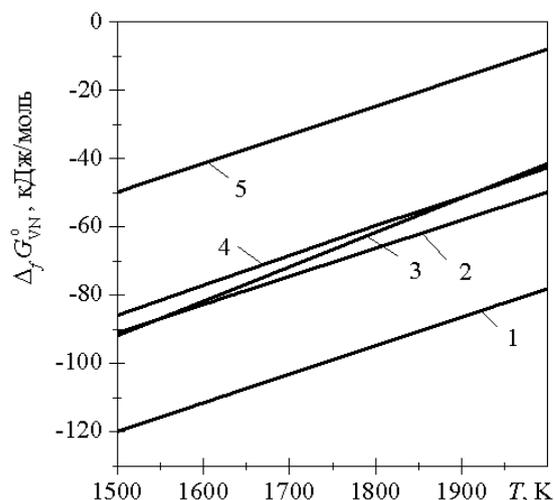


Рис. 3. Зависимость стандартного изменения энергии Гиббса при образовании 1 моль стехиометрического нитрида от температуры по данным различных авторов: 1 – Самсонов Г.В. [7], 2– Туркдоган Е.Т. [5], 3 – наш расчет, 4 – Бужек З. [4], 5 – Эллиотт Д.Ф., Глейзер М. [6]

Образование нестехиометрического нитрида VN_x из $(1-x)$ моль ванадия и x моль стехиометрического нитрида можно рассматривать с двух точек зрения:

1) химическая реакция



для которой

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_f G_{VN_x}^\circ - x\Delta_f G_{VN}^\circ; \quad (17)$$

2) растворение ванадия в стехиометрическом нитриде

$$\Delta_m G^\circ = (1-x)\Delta_m \bar{G}_{(V)} + x\Delta_m \bar{G}_{(VN)}, \quad (18)$$

где $\Delta_m \bar{G}_{(V)}$ – парциальное изменение энергии Гиббса при переходе 1 моль ванадия из чистого состояния в нитрид данного состава:

$$\Delta_m \bar{G}_{(V)} = \mu_{(V)} - G_V^\circ. \quad (19)$$

Здесь химический потенциал ванадия в растворе (нитриде)

$$\mu_{(V)} = G_V^\circ + RT \ln a_{(V)}^{(R)} \quad (20)$$

с активностью его

$$a_{(V)}^{(R)} = x_{(V)} \gamma_{(V)}^{(R)} \quad (21)$$

и долей

$$x_{(V)} = 1 - x.$$

Поэтому

$$\Delta_m \bar{G}_{(V)} = RT \left[\ln(1-x) + \ln \gamma_{(V)}^{(R)} \right]. \quad (22)$$

Аналогично

$$\Delta_m \bar{G}_{(\text{VN})} = RT \left[\ln x + \ln \gamma_{(\text{VN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (23)$$

Подставив (22) и (23) в (18), получим

$$\Delta_m G^\circ = (1-x)RT \left[\ln(1-x) + \ln \gamma_{(\text{V})}^{(\text{R})} \right] + xRT \left[\ln x + \ln \gamma_{(\text{VN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (24)$$

Так как $\Delta_r G^\circ = \Delta_m G^\circ$, то

$$\Delta_f G_{\text{VN}_x}^\circ = x \Delta_f G_{\text{VN}}^\circ + RT \left[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x + (1-x) \ln \gamma_{(\text{V})}^{(\text{R})} + x \ln \gamma_{(\text{VN})}^{(\text{R})} \right]. \quad (25)$$

Другие термодинамические свойства нестехиометрического нитрида VN_x могут быть рассчитаны на основании общих положений химической термодинамики.

Литература

1. Изучение термодинамических свойств моонитрида ванадия. Сообщение 1 / В.А. Кожеев,

В.М. Жихарев, В.И. Шишков, Г.В. Грицишина // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1972. – № 8. – С. 10–13.

2. Вагнер, К. Термодинамика сплавов / К. Вагнер. – М.: Металлургиздат, 1957. – 179 с.

3. Люпис, К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис. – М.: Металлургия, 1989. – 502 с.

4. Buzek Z. Zakladni termodynamicke udaje o metalurgickych reakcich a o interakcich prvko v soustavach vyznamnych pro hutnickou teorii a praxi / Z. Buzek // Hutnicke actuality. – 1979. – Т. 20, № 1–2. – С. 1–111.

5. Туркдоган, Е.Т. Физическая химия высокотемпературных процессов / Е.Т. Туркдоган. – М.: Металлургия, 1985. – 344 с.

6. Эллиотт, Д.Ф. Термохимия сталеплавильных процессов / Д.Ф. Эллиотт, М. Глейзер. – М.: Металлургия, 1969. – 252 с.

7. Самсонов, Г.В. Нитриды / Г.В. Самсонов. – Киев: Наукова думка, 1969. – 378 с.

Поступила в редакцию 15 марта 2012 г.